

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—30746

⑪ Int. Cl.³
G 03 C 1/00
C 08 L 89/00
G 03 C 1/66

識別記号

庁内整理番号
7267—2H
6958—4 J
7267—2H

⑬ 公開 昭和58年(1983)2月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 水溶性感光物質

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑯ 特 願 昭56—128542

⑰ 出 願 人 松下電器産業株式会社

⑱ 出 願 昭56(1981)8月17日

門真市大字門真1006番地

⑲ 発 明 者 小川一文

⑳ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

水溶性感光物質

2、特許請求の範囲

- (1) 分子量5000以上70000以下のゼラチンおよび水を主成分とし、少なくとも光重合開始剤を添加したことを特徴とする水溶性感光物質。
- (2) 光重合開始剤がイオン系であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水溶性感光物質。
- (3) 光重合開始剤がラジカル系であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水溶性感光物質。
- (4) 光重合開始剤が重クロム酸塩であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の水溶性感光物質。

3、発明の詳細な説明

本発明は水溶性感光物質に関する。

従来、水溶性感光物質には卵白、グリユー、カゼイン、ポリビニルアルコール、ゼラチン等の親水性樹脂に光重合開始剤（以下感光主剤とよぶ）

として重クロム酸塩、クロム酸塩あるいはジアゾ化合物を添加したものがあり、いずれもネガ型である。

一方、これらの感光物質（以下感光液という）の利用先としてはカラーブラウン管のシャドーマスクのエッチングマスク用あるいはカラーテレビジョンカメラの撮像管や固体撮像板に用いるカラーストライプやモザイクフィルタの着色ベース用あるいはコロタイプ印刷用等があった。

そして、これらの水溶性感光液の使用方法としては、一般に次のような①ないし⑨の工程が用いられている。

①感光液ベースの調整、②感光主剤の添加、③基板上へ感光液塗布、④プレベーク、⑤マスク露光、⑥温水または冷水現像、⑦バーニング、⑧エッチングマスク、着色ベース、印刷原板等の完成。

なお、ここで感光液のポットライフが短いので通常感光主剤は使用直前に添加するのが一般的である。

ところが、現在用いられているゼラチン系の感

光液には他のグリュー、カゼイン等の感光液に比べて大きな欠点がある。

すなわち、従来一般に用いられているゼラチン系の感光液では、主剤のゼラチンが牛の骨を石灰処理後、温水抽出して得られた分子量10～25万の高分子ゼラチン（写真用ゼラチン、一般工業用ゼラチン、食用ゼラチン等）が用いられているため、水に対するゼラチン濃度10～20%では30～40℃でほとんどゲル化してしまう（グリュー、カゼインの感光液では濃度が10～20%でも、25℃±5℃程度でゲル化することはない）。

したがって、ゼラチン感光液の塗布作業を25℃±5℃、いわゆる室温で行うと、あらかじめ感光液を加温しておいても塗布途中でゲル化が生じて、なめらかな塗布が行なえなかつたり、膜厚制御も非常に難しかった。そこで、一般に40～45℃の恒温室内で行なわれているのが現状であるが、40～45℃の恒温室の運転、さらに塗布工程の合理化等を考慮すると、室温付近でもゲル化しないゼラチン系感光液が待望されている。

5
アルコール 60cc
安息香チンキ 60cc
クロムミョウバン(0.2%水溶液) 20cc
以上をよく混合溶解(50～60℃)した後、10℃まで冷却して、一日放置したがゲル化は生じず、粘度は室温で140cpsであつた。また、ガラス基板に塗布後、テストパターンの形成されたクロムマスクを用いて紫外線露光、冷水現像(3分)を行うと、第1図の顕微鏡写真(120倍)に示すパターンが得られた。なお、3000rpmのスピンナーコートの場合塗膜の厚みは0.7μmであつた。また、同写真中、数字は寸法の大きさ(ミクロン単位)を示している。

第1図において、1は感光層残部部分、2は感光層抜け部分、3はパターン部である。同図から分かるように、本発明に係る感光液は冷水現像で行なっても十分にパターン形成がなされる。

(実施例2)

実施例1において、感光主剤である重クロム酸アンモニウムを50g、ゼラチンに分子量

以上述べてきた従来のゼラチン系感光液の欠点に鑑み、本発明の目的は室温(25℃±5℃)でもゲル化しないゼラチン系の水溶性感光物質を提供することにある。

一般にゼラチンは分子量が小さくなるとゲル化温度が低くなることが知られている。

そこで、あらかじめ牛骨中のコラーゲンを薬品処理して不要有機物を除去し、さらにタンパク質分解酵素で分解抽出を行ない平均分子量5000～70000の水溶性低分子ゼラチンを製造する。

この低分子ゼラチンはゲル化能が弱い点を除けば、一般の高分子ゼラチンとほとんど特性に変わりなく、常温で水に溶すことも可能である。

したがって、以上のような低分子ゼラチンを用いて、感光液を調整すれば、室温(25℃±5℃)でもゲル化しないゼラチン系感光液が製造できる。

(実施例1)

水	1000cc
ゼラチン分子量(5000～10000)	400g
重クロム酸アンモニウム	80g

6
10000～20000のもの300gを用いた外は同じ条件で実験を行つても、ゲル化は生じず、粘度も450cps程度であり、同等のパターンが形成された。その後日本チバガイギー社、エリオシンスカーレットRE染料で染色した写真を、第2図に示す。なお、この条件の感光液では3000rpmのスピンナーコートの場合、塗膜の厚みは1.5μmとなり、パターンエッジの境界がより明確になっている。

(実施例3)

従来の感光液を用いて、室温実験した結果を次に示す。実施例1において、感光主剤である重クロム酸アンモニウムの量を25gゼラチンに分子量15万～25万の写真用ゼラチン150gを用いた外は同じ条件で実験を行つたが、室温が25℃でも完全にゲル化したままであつた。そこで、50℃で再溶解後、塗布、露光し、冷水で10分間現像後、染色した結果を第3図に示す。

第3図において、1は感光層残部部分、2は感光層抜け部分、4は感光層が完全に除去できず部

分的に残存する感光層を示す。同図結果から、従来の感光液は冷水では現像処理できないことがわかる。

(実施例4)

実施例3において、ゼラチンに一般工業用(分子量10万~20万, 150g)を用いた外は同じ条件で実験を行なうと、10℃で一日放置するとゲル化した。しかし、この場合は40℃程度で再溶解した後、25℃まで冷却してもゲル化は生じなかったが、塗布、露光後、冷水現像では実施例3と同じくシャープなパターンは形成されなかった。

(実施例5)

水	1000g
ゼラチン(分子量15000~30000)	250g
重クロム酸カリウム	20g
重クロム酸アンモニウム	20g
硝酸鉛	2.5g
アルコール	30g

20℃まで冷却して、一日放置したがゲル化は生じず、粘度は200cpsであつた。また、ガラス基板に塗布後、テストパターンの形成されたクロムマスクを用いて紫外線露光を行うと、約3μm線巾のパターンまで形成できた。実施例1と異なる点は感光主剤に重クロム酸カリウムと重クロム酸アンモニウムを用い、補助剤として硝酸鉛を用いたことである。

(実施例6)

実施例5において、ゼラチンに分子量30000~70000のもの200gを用いた外は同じ条件で実験を行つてもゲル化を生じず、粘度は270cps程度で同等のパターンが形成できた。

本例に示す如く、ゼラチンの分子量が30000~70000でも実施例5と同様の結果が得られる。

(実施例7)

実施例5において、感光主剤である重クロム酸カリウムを20g、重クロム酸アンモニウムを20gとし、ゼラチンに写真用150g(分子量15万~25万)を用いた外は同じ条件で実験を

行なつた場合、25℃でも完全にゲル化したままであり60℃程度で再溶解できた。また、同じように塗布露光、現像を行なつてみたが、結果は実施例3と同等であつた。

(実施例8)

実施例7において、ゼラチンに一般工業用150gを用いた場合、実施例4と同等の結果が得られた。

また、以上の実施例の他、低分子ゼラチン(分子量5千~1.5万)に高分子ゼラチン(分子量10万~20万)を少量混入して、室温ゲル化を生じず、しかも高粘度の感光液を調整できた。実施例を9に示す。

(実施例9)

実施例1において、ゼラチンに低分子ゼラチン(平均分子量5千~1万)300gと、高分子ゼラチン(分子量10万~20万)60gを混合したものをを用いた他は同じ条件で実験を行なうと、室温での粘度が250cpsとなつた他は1と同等の結果が得られた。

以上の実施例により、低分子ゼラチン(例えば分子量5000~70000)を主成分とするゼラチン感光液を調整することにより、室温でもゲル化が生じず、したがって粘度変化が緩慢なゼラチン系感光液を製造できることが明らかになった。

したがって、この感光液を用いることにより、塗布工程を室温で行つても、膜厚制御が容易で、しかも均一な塗布が行なえるようになるので、塗布工程の合理化、省エネルギー効果は非常に大なるものである。また、現像工程も冷水で可能となり、非常に有利である。

ちなみに、分子量1万~2万のゼラチンを150gと高分子ゼラチン100gを(分子量10万~20万)用い、他の条件を実施例2と同じに調整した感光液は室温でゲル化を生じた。また、分子量2000~3000のゼラチンのみでは、現像時パターン流れが発生して感光液として使用できなかった。

さらにまた、以上の実施例では光重合開始剤と

して重クロム酸塩を用いた場合について記載したが、ラジカル系の開始剤、例えば、ジアゾ化合物系あるいは過酸化化合物系等でも同じ効果が得られることは明らかである。また、一般に用いられているように重クロム酸塩の添加は、使用直前に行っても良い。

なお、実施例で用いた補助剤である安息香チンキはゼラチンの星の抑制、硬化作用があり、アルコールは泡止め、延展性の改良効果がある。

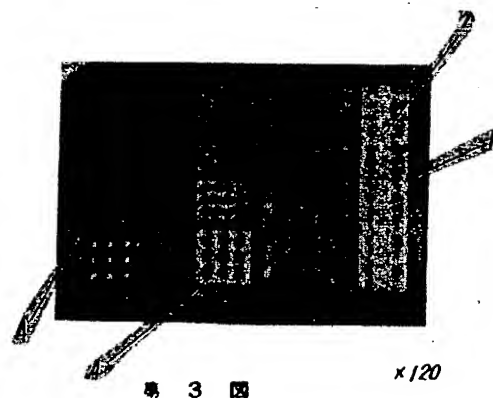
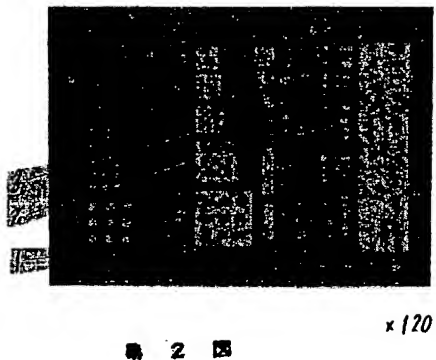
4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における水溶性感光物質を用いたパターン形成の顕微鏡写真(倍率:120倍)、第2図は本発明の他の実施例における水溶性感光物質を用いてパターン形成後、染色したものの顕微鏡写真(倍率:120倍)、第3図は従来の水溶性感光物質を用いてパターンを形成したものであるが、冷水現像ではパターン形成がうまく行かないことを示す顕微鏡写真(倍率:120倍)である。

1 感光液残部部分、2 感光液抜け

部分、3 パターン部。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名



手続補正書(方式)

昭和57年2月22日

特許庁長官殿

適

1 事件の表示

昭和56年特許願第128542号

2 発明の名称

水溶性感光物質

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
名 称 (582) 松下電器産業株式会社
代 表 者 山 下 俊 彦

4 代理人 〒571

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

氏 名 (5971) 弁理士 中尾敏和
(ほか1名)

(連絡先 電話06-437-1121 特許分室)

5 補正命令の日付

昭和57年1月26日

6 補正の対象

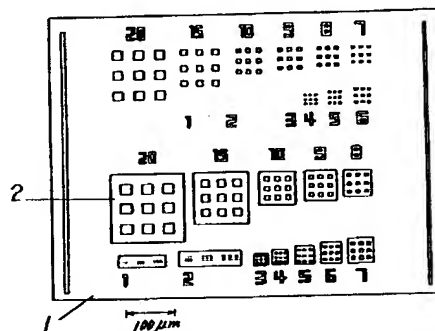
明細書の発明の詳細な説明の欄
明細書の図面の簡単な説明の欄
図 面

補正します。

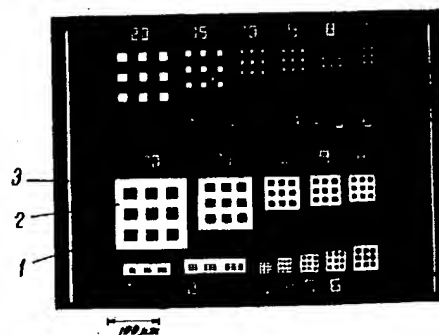
6. 補正の内容

- (1) 明細書の第5頁第9行の「第1図の顕微鏡写真(120倍)」を「拡大図である第1図」に補正します。
- (2) 明細書の第5頁第12行の「同写真中」を「同図中」に補正します。
- (3) 明細書の第6頁第5行の「写真」を「状態」に補正します。
- (4) 明細書の第11頁第11行～第19行の「第1図は本発明の……顕微鏡写真(倍率:120倍)である。」を次の通り補正します。
「第1図は本発明の実施例における水溶性感光物質を用いたパターン形成の状態を示す拡大図、第2図は本発明の他の実施例における水溶性感光物質を用いてパターン形成後、染色したもののパターン拡大図、第3図は従来の水溶性感光物質を用いてパターンを形成したものであるが、冷水現像ではパターン形成がうまく行かないことを示すパターン拡大図である。」
- (5) 図面第1図、第2図、第3図を別紙の通り

第1図



第2図



手続補正書

昭和57年3月9日

特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和56年特許願第128542号

2 発明の名称

水溶性感光物質

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府門真市大字門真1006番地

名称 (582) 松下電器産業株式会社

代表者 山下俊彦

4 代理人 T 571

住所 大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社内

氏名 (5971) 弁理士 中尾敏男

(ほか1名)

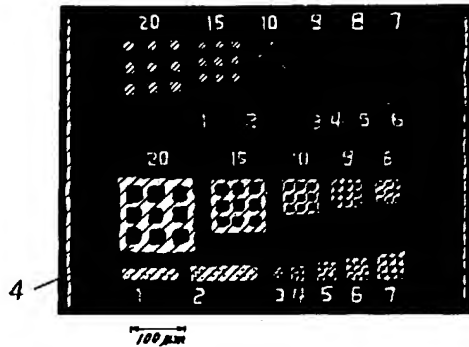
(連絡先 電話(東)0437-1121 特許分室)

5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



第3図



2

6. 補正の内容

- (1) 明細書の第4頁第8行の「さらにタンパク質」を「さらに加熱分解、またはタンパク質」に補正します。